



*Ministero delle Attività Produttive*  
*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*  
*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*  
*Ufficio G2*

**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:** *Invenzione Industriale*

N. **MI2003 A 000774**



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li **25 FEB. 2004**

IL DIRIGENTE

*Paola Giuliano*

**D.ssa Paola Giuliano**

AF 2777/031/IT

**AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO**  
**UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA**

MODULO A

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE; DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione L SOLVAY SOLEXIS S.p.A.  
 Residenza MILANO codice 00-00-00-35-21-92-0-9-6  
 2) Denominazione \_\_\_\_\_  
 Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome SAMA DANIELE cod. fiscale 000001044137015  
 denominazione studio di appartenenza SAMA PATENTS  
 via G.B. MORGAGNI n. 2 città MILANO cap 20129 (prov) M

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/ci/sci) \_\_\_\_\_ gruppo/sottogruppo \_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_

"POLIMERI PERFLUORURATI"

## ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_

N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) \_\_\_\_\_ 3) \_\_\_\_\_  
 2) \_\_\_\_\_ 4) \_\_\_\_\_

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

1) \_\_\_\_\_  
 2) \_\_\_\_\_

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_

## G. CENTRI ABILITATI DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) ☐ PROV n. pag. 136  
 Doc. 2) ☐ PROV n. tav. \_\_\_\_\_  
 Doc. 3) ☐ XXX  
 Doc. 4) ☐ XXX  
 Doc. 5) ☐ RIS  
 Doc. 6) ☐ RIS  
 Doc. 7) ☐

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale

designazione inventore

documenti di priorità con traduzione in italiano

autorizzazione o atto di cessione

nominativo completo del richiedente

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_

confronta singole priorità

\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_

8) attestati di versamento, totale duecento novantuno/80

obbligatorio

COMPILATO IL 15/04/2003

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

CONTINUA SI/NO NO

SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO

[S]

C.C.I.A.A. UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MILANO

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2003A 000774

Reg. A.

L'anno duemilatre

DUEMILATRE

QUINDICI

APRILE

Il(I) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n.

100 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL RAPPRESENTANTE

INFORMATO DEL CONTENUTO DELLA

CARCOLARE N. 423 DEL 01.03.2003 E SOTTOSCRITTO IL DEPOSITO CON RISERVA

DI LETTERA D'INGARICO

M. CORTI



## RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

M12003A000774

REG. A

DATA DI DEPOSITO

4/5/04 2003 AF 2777/031

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

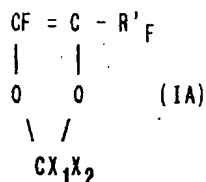
/ /

## D. TITOLO

"POLIMERI PERFLUORURATI"

## L. RIASSUNTO

OMOPOLIMERI E COPOLIMERI PERFLUORURATI AMORFI DI PERFLUORODIOSSOLI DI FORMULA (IA):



IN CUI  $\text{R}'_{\text{F}}$  E' UGUALE A  $\text{R}_{\text{F}}$  OPPURE  $\text{OR}_{\text{F}}$  IN CUI  $\text{R}_{\text{F}}$  E' UN RADICALE PERFLUOROALCHILICO CON 1-5 ATOMI DI CARBONIO, LINEARE O RAMIFICATO;  $\text{X}_1$  E  $\text{X}_2$ , UGUALI O DIVERSI TRA LORO, SONO F,  $\text{CF}_3$ ;

DETTI POLIMERI AVENTI UN CONTENUTO DI DIOSSOLO  $\geq 95\%$  IN MOLE, AVENTI LA SEGUENTE COMBINAZIONE DI PROPRIETA':

- $T_g$  MISURATA SECONDO LA NORMA ASTM 3418 (DSC), DA  $180^\circ\text{C}$  A  $195^\circ\text{C}$ ;
- VISCOSITA' INTRINSECA, MISURATA ALLA TEMPERATURA DI  $30^\circ\text{C}$  IN PERFLUOROETANO (GALDEN® D80) SECONDO LA NORMA ASTM D2857-87, DA 13 cc/g A 100 cc/g.

## M. DISEGNO

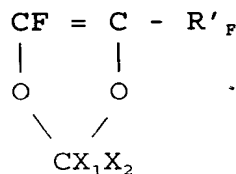


Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

SOLVAY SOLEXIS S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano, Via Turati, 12.

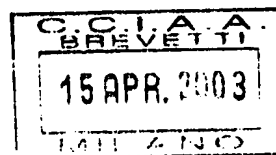
\* \* \* \* \*

La presente invenzione riguarda polimeri amorfi e relativo processo per la loro preparazione, detti polimeri comprendenti unità cicliche derivanti da fluorodiossoli di formula:



(IA)

MI 2003A 000774



in cui  $\text{R}'_{\text{F}}$  è uguale a  $\text{R}_{\text{F}}$  oppure  $\text{OR}_{\text{F}}$  in cui  $\text{R}_{\text{F}}$  è un radicale perfluoroalchilico con 1-5 atomi di carbonio, lineare o ramificato, preferibilmente  $\text{R}'_{\text{F}} = \text{OCF}_3$ ;  $\text{X}_1$  e  $\text{X}_2$ , uguali o diversi tra di loro, sono F,  $\text{CF}_3$ ;

detti polimeri opzionalmente contenenti unità derivanti da comonomeri contenenti almeno una insaturazione di tipo etilenico; le unità cicliche essendo  $\geq 95\%$  in moli, più preferibilmente  $> 97\%$  in moli, ancora più preferibilmente essendo  $100\%$  in moli.

Detti polimeri mostrano inaspettatamente e sorprendentemente una  $T_g$  elevata combinata con buone proprietà meccaniche. La combinazione di dette proprietà permette di avere a disposizione polimeri perfluorurati amorfi che permettono di prepa-

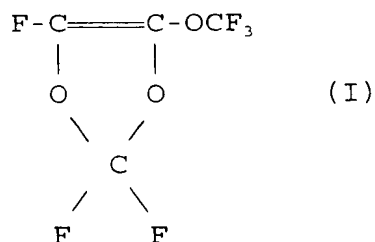
rare coatings, membrane e manufatti per applicazioni ottiche. In particolare manufatti per applicazioni ottiche nelle zone di lunghezza d'onda comprese tra 600 e 1800 nm, preferibilmente tra 1300 e 1550 nm.

Questi polimeri hanno elevatissima selettività e permeabilità ai gas. Queste proprietà li rendono particolarmente utili per preparare membrane ad alta efficienza per la separazione di gas.

Più in particolare la presente invenzione riguarda perfluoropolimeri amorfi del perfluorodiossido di formula (IA) in cui  $R'_F = OR_F$  e  $R_F = CF_3$ ,  $X_1=X_2=F$  (perfluorodiossido denominato TTD), in cui TTD  $\geq 95\%$  in moli e aventi Tg maggiore di  $180^\circ C$ , combinata con buone proprietà meccaniche, come ad esempio il distacco senza rottura del film del polimero da un supporto sui cui è stato formato.

Più in particolare la presente invenzione riguarda omopolimeri del TTD aventi Tg maggiore di  $190^\circ C$  combinata con le proprietà meccaniche sopra indicate.

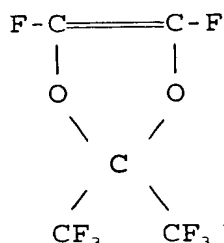
Il TTD è un perfluorodiossido avente formula



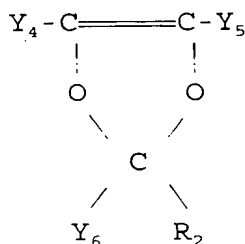
Il TTD è un monomero largamente utilizzato nel campo dei polimeri in quanto è in grado di copolimerizzare facilmente

con TFE (USP 5.883.177), dando luogo a polimeri che possono essere utilizzati ad esempio per ottenere coatings, membrane e manufatti per applicazioni ottiche.

Nell'arte nota sono state descritte diverse strutture di fluorodiossoli. Il brevetto US 3.865.845 descrive il perfluorodimetildiossolo (PDD) di formula:

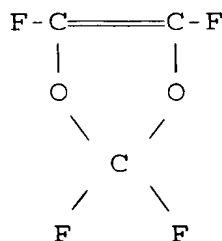


Il brevetto EP 76.581 ha per oggetto la seguente classe di alogeno-perfluoroalchil diossoli:



dove  $\text{Y}_4$ ,  $\text{Y}_5$  e  $\text{Y}_6$  sono F o Cl, mentre  $\text{R}_2$  è un radicale perfluoroalchilico avente da 1 a 4 atomi di carbonio.

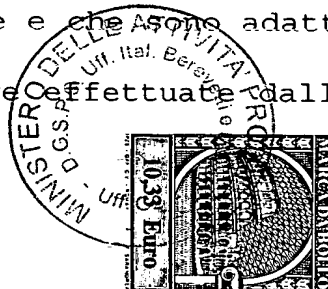
Il brevetto EP 80.187 riguarda il 2,2,4,5-tetrafluoro-1,3-diossolo (PD) di formula:



I diossoli del tipo PD e PDD non presentano problemi di

reattività in polimerizzazione, anzi la reattività del PD é talmente elevata che tende a omopolimerizzare spontaneamente. Lo svantaggio di questi diossoli é che per l'ottenimento di manufatti presentano una scarsa solubilità nei solventi fluorurati, per cui si deve operare in soluzioni con concentrazioni molto diluite di polimero. Inoltre le viscosità sono troppo elevate. Questo limita ad esempio le applicazioni di tipo ottico, in cui sono richiesti processi di purificazione dei polimeri in soluzione come ad esempio quello descritto in EP 1.256.592.

Nell'arte sono noti anche fluoropolimeri del TTD. Lo svantaggio di questi polimeri é che essi non presentano una Tg elevata e in particolare non mostrano buone proprietà meccaniche quando la quantità di TTD é elevata, ad esempio maggiore di 95% in moli. Inoltre le proprietà meccaniche sono molto scadenti e non permettono la produzione di manufatti per applicazioni ottiche e per la preparazione di film e membrane. In particolare nel brevetto US 5.495.028 vengono descritti copolimeri e omopolimeri del TTD. Gli esempi illustrano che questi polimeri vengono preparati per polimerizzazione in solvente o in massa. In particolare si descrive la sintesi di un omopolimero del TTD avente una Tg di 162°C per polimerizzazione in massa. Nel brevetto si indica che gli omopolimeri del TTD hanno un basso indice di rifrazione e che sono adatti per la preparazione di fibre ottiche. Prove effettuate dalla Ri-



chiedente hanno mostrato che gli omopolimeri del TTD dell'arte nota non possiedono proprietà meccaniche adeguate per l'utilizzo in applicazioni ottiche. Nel brevetto US 5.883.177 si descrivono copolimeri del TTD e si menzionano, senza esemplificarli, anche gli omopolimeri del TTD. I copolimeri vengono preparati per polimerizzazione in microemulsione in reattori in acciaio AISI 316 secondo il processo normalmente utilizzato nell'arte per polimerizzare monomeri fluorurati. Prove effettuate dalla Richiedente hanno mostrato che con la polimerizzazione in microemulsione in acciaio si ottengono omopolimeri del TTD aventi bassa  $T_g$  e proprietà meccaniche non adeguate per applicazioni ottiche e per la preparazione di film e membrane. Ad esempio, una volta preparato il film su un supporto via casting da solvente, detto film ha una scarsa consistenza meccanica, rendendo praticamente impossibile il distacco del film dal supporto: il film si rompe. Si vedano gli esempi di confronto.

Anche i copolimeri perfluorurati amorfi con TTD  $\geq 95\%$  sintetizzati secondo gli insegnamenti dell'arte nota non sono adatti per le applicazioni ottiche. I polimeri perfluorurati amorfi del TTD sono caratterizzati da elevata trasparenza in un ampio intervallo di lunghezze d'onda, in particolare nella zona IR compresa tra 600 e 1800 nm, preferibilmente tra 1300 e 1550 nm. Tuttavia per essere impiegati in applicazioni ottiche devono contenere la più bassa quantità possibile di terminali



ionici instabili, principalmente del tipo -COF e -COOH, che riducono la trasmittanza dell'omopolimero del TTD nell'intervallo di lunghezze d'onda sopra indicato.

Uno dei metodi usati per neutralizzare i terminali acidi nei polimeri é mediante fluorurazione: l'agente fluorurante é generalmente fluoro elementare, ma si impiegano anche altri agenti fluoruranti.

Il polimero può essere fluorurato in forma solida come descritto in USP 4.743.658, oppure sciolto in solventi che siano stabili alla fluorurazione, come descritto in EP 919.060. Entrambi i trattamenti vengono effettuati a temperature elevate, particolarmente dell'ordine dei 200°C, con fluoro diluito con gas inerte. Oppure, prima della fluorurazione, può essere effettuato un pre-trattamento dei terminali con ammine o alcoli terziari per favorire la successiva reazione di fluorurazione. Le temperature sono comprese tra 75°C e 200°C e devono essere inferiori alla Tg del polimero. Si vedano WO 89/12240 e USP 4.966.435.

Con questi metodi dell'arte nota si ottiene una riduzione dei terminali ionici instabili, in particolare COF, COOH, loro esteri, sali o derivati ammidici, ma non una loro completa eliminazione.

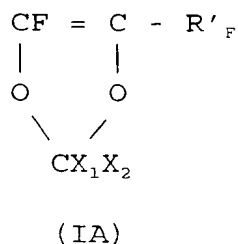
Secondo il procedimento di fluorurazione in soluzione in presenza di radiazione UV descritto nella domanda di brevetto EP 1.256.591 a nome della Richiedente, é possibile ottenere

polimeri amorfi perfluorurati sostanzialmente esenti da detti terminali ionici.

Era sentita l'esigenza di avere a disposizione omopolimeri e copolimeri di formula (IA), utilizzabili per ottenere coatings, membrane e manufatti per applicazioni ottiche e per separazione di gas, che avessero la seguente combinazione di proprietà:

- buone proprietà meccaniche, ad esempio distacco dei film dal supporto senza lacerazioni;
- Tg elevata, superiore a 170°C, per permettere l'impiego ad alte temperature;
- opzionalmente, completa assenza di picchi attribuibili ai terminali ionici instabili -COOH e/o -COF, preferibilmente se sottoposti a fluorurazione in soluzione in presenza di radiazione UV secondo il metodo EP 1.256.591.

Costituisce un oggetto della presente invenzione omopolimeri e copolimeri perfluorurati amorfi di perfluorodiossoli di formula (IA):



in cui  $\text{R}'_{\text{F}}$  è uguale a  $\text{R}_{\text{F}}$  oppure  $\text{OR}_{\text{F}}$  in cui  $\text{R}_{\text{F}}$  è un radicale perfluoroalchilico con 1-5 atomi di carbonio, lineare o ramificato, preferibilmente  $\text{R}'_{\text{F}} = \text{OCF}_3$ ;  $\text{X}_1$  e  $\text{X}_2$ , uguali

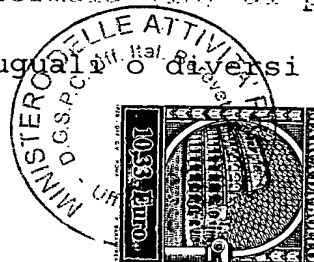
o diversi tra loro, sono F,  $\text{CF}_3$ ;  
 in cui il contenuto di diossolo é  $\geq 95\%$  in moli, aventi la  
 seguente combinazione di proprietà:

- Tg, misurata secondo la norma ASTM 3418 (DSC), da  $180^\circ\text{C}$  a  $195^\circ\text{C}$ , preferibilmente da  $190^\circ\text{C}$  a  $192^\circ\text{C}$ ;
- viscosità intrinseca, misurata alla temperatura di  $30^\circ\text{C}$  in perfluoroeptano (Galden® D80) secondo la norma ASTM D2857-87, maggiore di 13 cc/g, generalmente fino a 100 cc/g.

Fra i perfluorodiossoli di formula (IA) quello preferito é TTD in cui  $\text{R}'_{\text{F}} = \text{OCF}_3$ ;  $\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{F}$ ; fra i polimeri preferiti sono gli omopolimeri di TTD.

I comonomeri che si possono utilizzare nella preparazione dei copolimeri della presente invenzione sono ad esempio uno o più dei seguenti:

- perfluoroolefine  $\text{C}_2\text{-C}_8$ , quali tetrafluoroetilene (TFE) esafluoropropene (HFP);
- i perfluoroalchilvinileteri (PAVE)  $\text{CF}_2=\text{CFOR}_{\text{f}}$ , dove  $\text{R}_{\text{f}}$  é un perfluoroalchile  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , ad esempio  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7$ ;
- perfluoro-ossialchilvinileteri  $\text{CF}_2=\text{CFOX}$ , dove X é un alchile  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , o un ossialchile  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , o un (per)fluoro-ossialchile  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  avente uno o più gruppi eterici, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile;
- perfluorodiossoli, in cui nella formula (IA) al posto di  $\text{R}'_{\text{F}}$  vi é un atomo di F;  $\text{X}_1$  e  $\text{X}_2$ , uguali o diversi fra lo-



ro, sono scelti fra F o R<sub>F</sub>, preferibilmente  $X_1 = X_2 = CF_3$ ;

- perfluorovinileteri (MOVE) di formula generale

$CFX_{AI} = CX_{AI}OCF_2OR_{AI}$  (A-I) dove:

- R<sub>AI</sub> è un gruppo perfluoroalchilico C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> lineare, ramificato o C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> ciclico, oppure un gruppo perfluoro ossialchilico C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> lineare o ramificato, contenente da uno a tre atomi di ossigeno;
- R<sub>AI</sub> può opzionalmente contenere da 1 a 2 atomi, uguali o diversi, scelti tra i seguenti: Cl, Br, I;

-  $X_{AI} = F$ ;

preferiti sono i composti di formula generale:

$CF_2 = CFOCF_2OCF_2CF_2Y_{AI}$  (A-II) dove  $Y_{AI} = F, OCF_3$ ; in particolare (MOVE I)  $CF_2 = CFOCF_2OCF_2CF_3$  e (MOVE II)  $CF_2 = CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$ .

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è un processo di polimerizzazione per l'ottenimento dei polimeri perfluorurati amorfi dei perfluorodiossoli di formula (IA) aventi la combinazione delle proprietà sopra indicate.

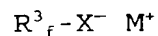
Il processo di polimerizzazione viene effettuato in emulsione, sospensione o microemulsione in cui la temperatura di reazione è inferiore a 60°C, preferibilmente da 30°C a 50°C, e nel reattore utilizzato la miscela in reazione non è in contatto con superfici metalliche.

Gli iniziatori radicalici che si utilizzano sono ad esempio persolfati, perfosfati, perborati o percarbonati alcalini

o di ammonio, eventualmente in combinazione con sali ferrosi, rameosi o di argento, o di altri metalli facilmente ossidabili.

Quando si utilizza la polimerizzazione in emulsione, nel mezzo di reazione sono solitamente presenti anche tensioattivi anionici, cationici e non-ionici, idrogenati e fluorurati, tra cui particolarmente preferiti sono quelli fluorurati.

Particolarmente preferiti sono tra i tensioattivi fluorurati quelli anionici aventi formula:



dove  $R^3_f$  è una catena (per)fluoroalchilica  $C_5-C_{16}$  oppure una catena (per)fluoropoliossialchilica,  $X^-$  è  $-COO^-$  o  $-SO_3^-$ ,  $M^+$  è scelto tra:  $H^+$ ,  $NH_4^+$ , ione di un metallo alcalino. Tra i più comunemente impiegati si citano i seguenti: perfluorooctanoato di ammonio, (per)fluoropoliossialchileni terminati con uno o più gruppi carbossilici, ecc. Si vedano i brevetti US 4.990.283 e US 4.864.006.

Quando si utilizza la polimerizzazione in sospensione, come agenti sospendenti si utilizzano polivinilalcol, alchil cellulose come ad esempio metilcellulosa, tensioattivi fluorurati non ionici.

Preferibilmente si utilizza la polimerizzazione in micro-emulsione di (per)fluoropoliossialchileni, secondo i brevetti US 4.789.717 ed US 4.864.006 qui incorporati integralmente per riferimento.

Opzionalmente nel processo di polimerizzazione si possono utilizzare anche trasferitori di catena.

Preferibilmente il reattore di polimerizzazione che si utilizza é internamente rivestito in vetro oppure con materiali inerti, quali ad esempio smalti oppure polimeri fluorurati, in particolare PTFE, MFA, PFA, FEP, PCTFE. E' possibile utilizzare reattori interamente in vetro.

Prove effettuate dalla Richiedente utilizzando i reattori in materiali metallici, ad esempio acciaio, in particolare Hastelloy® e AISI 316, che sono comunemente impiegati nella preparazione di fluoropolimeri, hanno mostrato che anche utilizzando quantità elevate di iniziatore non é possibile ottenere i polimeri amorfi perfluorurati della presente invenzione aventi la combinazione di migliorata Tg e buone proprietà meccaniche. Inoltre si osservano fenomeni di corrosione sulle parti metalliche del reattore a contatto con la miscela di polimerizzazione.

Pertanto la preparazione di polimeri del TTD per polimerizzazione in microemulsione in reattori in acciaio non può essere realizzata, in particolare quando si preparano copolimeri del TTD con contenuto di TTD maggiore o uguale a 95% in moli.

Inoltre é stato trovato dalla Richiedente che, con i procedimenti descritti nell'arte nota per ottenere l'omopolimero del TTD, ad esempio la polimerizzazione in massa descritta in

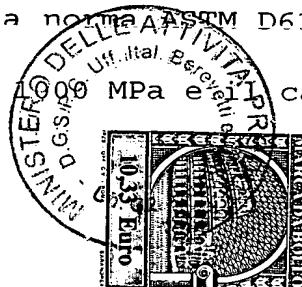
USP 5.495.028, non é possibile ottenere omopolimeri del TTD aventi la combinazione di proprietà sopra indicate. Infatti l'omopolimero dell'arte nota ha, come detto, una Tg che é di circa 30°C inferiore a quella dell'omopolimero del TTD della presente invenzione e in aggiunta non possiede le proprietà meccaniche richieste per essere utilizzato per la preparazione di manufatti per applicazioni ottiche o membrane per separazione di gas. Si vedano gli esempi di confronto.

Inoltre questo omopolimero del TTD possiede un valore di viscosità intrinseca molto basso. Si vedano gli esempi di confronto.

Inaspettatamente, con il processo della presente invenzione si ottengono omopolimeri e copolimeri del TTD, in cui il contenuto di TTD  $\geq 95\%$  in moli, aventi le proprietà sopra indicate.

Con il processo della presente invenzione si possono ottenere conversioni elevate, anche maggiori di 90%. E' possibile ottenere anche conversioni quantitative. Il monomero non reagito può essere recuperato e riutilizzato.

I fluoropolimeri amorfi della presente invenzione mostrano buone proprietà meccaniche. In particolare i film prodotti con i polimeri della presente invenzione si staccano senza rompersi dal supporto su cui sono stati formati. Inoltre le proprietà meccaniche misurate secondo la norma ASTM D638 sono buone: il modulo elastico é superiore a 1000 MPa e il carico a



rottura é superiore a 20 MPa. I polimeri a base dei diossoli di formula (IA) preparati secondo l'arte nota non consentono la determinazione delle proprietà meccaniche secondo la norma sopra indicata in quanto i provini che si ottengono sono fragili e non resistono alle condizioni del test.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione fluoropolimeri amorfi come sopra descritti, in cui i terminali ionici COF, COOH, loro esteri, sali o derivati ammidici sono completamente assenti se analizzati con il metodo analitico qui sotto descritto, detti polimeri ottenibili trattando i polimeri perfluorurati amorfi secondo la presente invenzione con fluoro elementare, eventualmente in miscela con gas inerti, in un solvente inerte alla fluorurazione, in presenza di radiazioni ultraviolette aventi lunghezza d'onda da 200 a 500 nm, operando a temperature inferiori a 100°C, con tempi di reazione da 10 h, preferibilmente da 20 ore, fino a 60 h.

Il metodo utilizzato per determinare la sostanziale assenza di terminali ionici instabili viene effettuato per spettroscopia IR in trasformata di Fourier su apparecchiatura Nicolet® Nexus FT-IR (256 scansioni, risoluzione 2 cm<sup>-1</sup>), utilizzando una compressa di polvere sinterizzata di polimero avente diametro di 5 mm e spessore da 50 a 300 micron (1,75-10,5 mg di polimero), effettuando inizialmente una scansione tra 4000 cm<sup>-1</sup> e 400 cm<sup>-1</sup>, poi mantenendo la compressa per 12 ore in ambiente saturo di vapori di ammoniaca, e quindi



registrando lo spettro IR nelle medesime condizioni di quello iniziale; elaborando i due spettri sottraendo ai segnali dello spettro relativo al campione non trattato (spettro iniziale) quelli corrispondenti dello spettro del campione dopo esposizione ai vapori di ammoniaca, ricavando lo spettro "differenza", che viene normalizzato mediante la seguente equazione:

"Spettro differenza"

-----  
[peso compressa(g)/area compressa (cm<sup>2</sup>)]

misurando le densità ottiche relative ai gruppi terminali COOH e COF che hanno reagito con i vapori di ammoniaca, che con questo reagente danno luogo a picchi rilevabili; si convertono le densità ottiche in mmoli/Kg di polimero utilizzando i coefficienti di estinzione riportati in Tabella 1, pagina 73 dell'articolo di M. Pianca et Al. "End groups in fluoropolymers", J. Fluorine Chem. 95 (1999), 71-84 (qui integralmente incorporato per riferimento); i valori trovati esprimono le concentrazioni dei terminali polari residui come mmoli di terminali polari/Kg di polimero. Nello spettro dei polimeri ottenuti per fluorurazione degli omopolimeri o copolimeri dei diossoli di formula (IA) preparati con il processo secondo la presente invenzione, in corrispondenza dei campi di lunghezze d'onda 3600-3500 e 1820-1770 cm<sup>-1</sup> (picchi dei gruppi COOH) e 1900-1830 cm<sup>-1</sup> (gruppi COF), non vi sono picchi distinguibili dalle irregolarità della linea di base dello spettro IR.

Il metodo di analisi dei terminali ionici qui utilizzato

consente di dosare quantità di ogni terminale fino al limite inferiore di 0,05 mmoli/Kg di polimero; nel caso dei polimeri amorfi perfluorurati della presente invenzione lo spettro IR, come detto, non evidenzia picchi che siano distinguibili dalle irregolarità della linea di base.

La radiazione utilizzata nel trattamento con fluoro dei polimeri perfluorurati amorfi della presente invenzione ha lunghezza d'onda variabile tra 200 e 500 nm, proveniente ad esempio da una lampada a mercurio Hanau TQ 150. La temperatura di reazione preferibilmente varia da 0°C a +100°C, più preferibilmente da +20°C a +50°C.

Preferibilmente la concentrazione del polimero nel solvente é compresa tra 1 e 10% in peso.

I solventi che si possono utilizzare sono solventi perfluorurati, ad esempio perfluoroalcani, perfluoropolietteri, preferibilmente aventi punto di ebollizione inferiore a 200°C, come ad esempio Galden® LS165, perfluoroammine terziarie, ecc.

Il processo di fluorurazione per eliminare i terminali ionici viene seguito effettuando prelievi dalla miscela di reazione ed analizzando la presenza dei terminali per spettroscopia IR, con il metodo sopra descritto. Il processo ha termine quando non si rilevano più picchi relativi a gruppi COOH ( $3600-3500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1820-1770\text{ cm}^{-1}$ ) e/o gruppi COF ( $1900-1830\text{ cm}^{-1}$ ) che siano distinguibili dalla linea di base dello spettro.

La Richiedente ha trovato inaspettatamente, si vedano gli

esempi di confronto, che nel caso degli omopolimeri del TTD e copolimeri del TTD in cui TTD  $\geq$  95% in moli dell'arte nota (USP 5.495.028 e USP 5.883.477) dopo essere stati sottoposti al procedimento di fluorurazione sopra indicato, si ottengono spettri IR secondo il metodo qui sopra descritto, che evidenziano che non sono completamente assenti i picchi corrispondenti ai gruppi -COOH e/o -COF.

In altri termini gli spettri di detti copolimeri, dopo fluorurazione, presentano picchi residui che, sebbene non quantificabili in quanto inferiori ai limiti di dosaggio o di sensibilità del metodo (0,05 mmoli/Kg), sono chiaramente visibili e distinguibili dalle irregolarità della linea di base.

Invece i polimeri preparati secondo la presente invenzione sono completamente privi di terminali ionici instabili in quanto nei campi di lunghezze d'onda dei gruppi COOH e COF non vi sono picchi distinguibili dalle irregolarità della linea di base dello spettro IR.

I polimeri della presente invenzione possono essere utilizzati in particolare per preparare coatings e per applicazioni ottiche, in particolare nel campo IR da 600 a 1800 nm, preferibilmente 1300 nm - 1550 nm circa.

Per quest'ultimo utilizzo è preferito impiegare polimeri perfluorurati amorfi secondo la presente invenzione aventi viscosità intrinseca, misurata alla temperatura di 30°C in perfluoroeptano (Galden® D80) secondo la norma ASTM D2857-87,



compresa tra 15 cc/g e 70 cc/g, più preferibilmente tra 17 cc/g e 50 cc/g.

Inaspettatamente la Richiedente ha trovato che i polimeri perfluorurati amorfi della presente invenzione, preparati con il processo più sotto descritto, hanno la seguente combinazione di proprietà, come sopra indicato:

- basso indice di rifrazione;
- buone proprietà meccaniche;
- se sottoposti a fluorurazione secondo il metodo sopra descritto, mostrano alla spettroscopia IR una completa assenza di picchi attribuibili ai terminali ionici instabili -COOH e/o -COF;
- Tg superiore di circa 20°C-30°C rispetto a quella degli omopolimeri del TTD dell'arte nota.

La fluorurazione consente di ottenere polimeri perfluorurati amorfi del TTD caratterizzati da una trasmittanza molto elevata nel campo IR da 1300 a 1550 nm circa.

Un valore migliorato di Tg, circa 20°C-30°C rispetto a quella degli omopolimeri del TTD dell'arte nota, costituisce un vantaggio in quanto per molte applicazioni ottiche è preferito utilizzare polimeri avente Tg elevata, che consentono di ottenere manufatti ottici con temperature di impiego elevate e che mantengono più a lungo nel tempo le loro caratteristiche.

La Richiedente ha trovato che l'omopolimero del TTD e i suoi copolimeri perfluorurati amorfi, in cui TTD  $\geq$  95%, della

presente invenzione presentano una combinazione di migliorata Tg con buone proprietà meccaniche, come sopra indicato, rispetto agli omopolimeri e copolimeri del TTD dell'arte nota.

Gli omopolimeri e i copolimeri perfluorurati amorfi della presente invenzione, come detto, possono essere utilizzati per le applicazioni sopra indicate.

Altre applicazioni dei polimeri perfluorurati amorfi dell'invenzione risiedono nella preparazione di membrane ad alta efficienza per la separazione di fluidi o gas.

Per la preparazione di membrane per la separazione dei gas, la viscosità intrinseca, misurata alla temperatura di 30°C in perfluoroeptano (Galden® D80) secondo la norma ASTM D2857-87, è da 20 cc/g a 100 cc/g, più preferibilmente da 40 cc/g a 80 cc/g.

Come detto sopra, la migliorata Tg dei polimeri dell'invenzione consente una più elevata permeabilità ai gas mantenendo inalterate le proprietà di solubilità nei solventi fluorurati dei polimeri a base dei diossoli di formula (IA), preferibilmente TTD.

Quanto detto si verifica utilizzando come diossolo preferibilmente TTD, che mostra una maggior solubilità nei solventi fluorurati ed una minore viscosità, a parità di concentrazione del polimero, in dette soluzioni rispetto agli altri perfluorodiossoli.

I seguenti esempi illustrano a titolo non limitativo la

presente invenzione.

## ESEMPI

### Determinazione della Tg del polimero

La Tg viene determinata tramite DSC secondo la norma ASTM 3418.

### Determinazione della viscosità intrinseca

La viscosità intrinseca viene misurata a 30°C in perfluoroeptano (Galden® D80) secondo la norma ASTM D 2857-87.

### Spettrosocopia IR per accertare l'assenza dei terminali ionici

Si effettua la spettroscopia IR in trasformata di Fourier su apparecchiatura Nicolet® Nexus FT-IR (256 scansioni, risoluzione  $2\text{ cm}^{-1}$ ), utilizzando una compressa di polvere sintetizzata di polimero avente diametro di 5 mm e spessore da 50 a 300 micron (1,75-10,5 mg di polimero), effettuando inizialmente una scansione tra  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ , poi mantenendo la compressa per 12 ore in ambiente saturo di vapori di ammoniaca, e quindi registrando lo spettro IR nelle medesime condizioni di quello iniziale; elaborando i due spettri sottraendo ai segnali dello spettro relativo al campione non trattato (spettro iniziale) quelli corrispondenti dello spettro del campione dopo esposizione ai vapori di ammoniaca, ricavando lo spettro "differenza", che viene normalizzato mediante la seguente equazione:

"Spettro differenza"

-----  
[peso compressa(g)/area compressa ( $\text{cm}^2$ )]

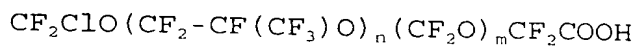
misurando le densità ottiche relative ai gruppi terminali COOH e COF che hanno reagito con i vapori di ammoniaca, che con questo reagente danno luogo a picchi rilevabili; si convertono le densità ottiche in mmoli/Kg di polimero utilizzando i coefficienti di estinzione riportati in Tabella 1, pagina 73 dell'articolo di M. Pianca et Al. "End groups in fluoropolymers", J. Fluorine Chem. 95 (1999), 71-84 (qui integralmente incorporato per riferimento); i valori trovati esprimono le concentrazioni dei terminali polari residui come mmoli di terminali polari/Kg di polimero.

#### ESEMPIO 1

Preparazione omopolimero TTD avente viscosità intrinseca 20,1 cc/g

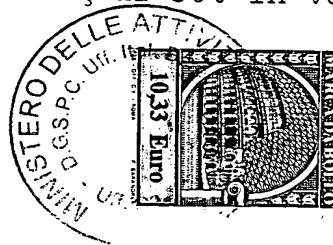
In un'autoclave da 0,5 litri in vetro, munita di ancorata magnetica, dopo aver creato il vuoto mediante pompa ad olio, vengono introdotti in successione 150 ml di acqua demineralizzata, 1,5 g/litro H<sub>2</sub>O di microemulsione ottenuta mescolando:

- 0,11 ml di un perfluoropoliossalchilene a terminale acido di formula:

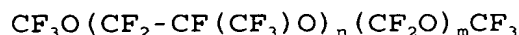


dove n/m = 10, avente peso molecolare medio di 600 g/mol;

- 0,11 ml di una soluzione acquosa di NH<sub>3</sub> al 30% in volume;



- 0,22 ml di acqua demineralizzata;
- 0,67 ml di Galden® D02 di formula:



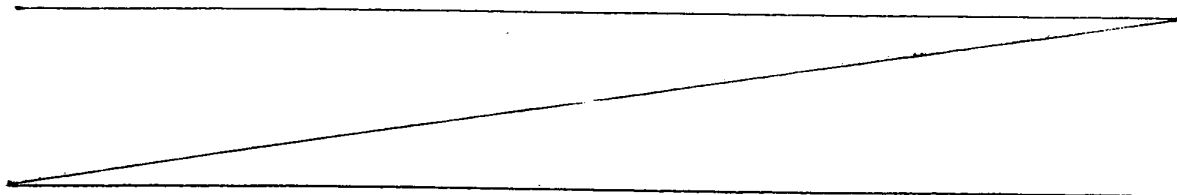
dove  $n/m = 20$ , avente peso molecolare medio di 450 g/mol.

L'autoclave viene scaldata a 50°C e a questa temperatura si aggiungono 100 g di TTD. Successivamente si introduce 1 g di potassio persolfato. La reazione viene terminata dopo 96 ore. Il lattice viene degassato. Si coagula aggiungendo HNO<sub>3</sub> al 65% p/p, si separa il polimero dalla fase acquosa, si lava per due volte con acqua demineralizzata e si essicca in stufa a 85°C per 100 h. Sono stati ottenuti 80 g di omopolimero (conversione 80%).

La T<sub>g</sub> del polimero é di 191,1°C. La viscosità intrinseca é pari a 20,1 cc/g.

Il polimero é stato sciolto a concentrazione 5% in peso nel solvente perfluoropolietereo Galden® LS 165 avente struttura  $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_3\text{-CF(CF}_3\text{)O)}_n\text{-(CF}_3\text{O)}_m\text{-CF}_3$ .

Utilizzando una piastra stendi-film viene ottenuto per casting un film avente spessore di 5 micron. Il film si stacca facilmente dal supporto e può essere ad esempio tirato o piegato senza che si verificano rotture.





**ESEMPIO 2**

Preparazione omopolimero TTD avente viscosità intrinseca 37 cc/g

Si procede come nell'esempio 1 ma caricando 63 g di TTD e 0,1 g di iniziatore. Si ottengono 63 g di polimero (conversione 100%) avente Tg di 191,3°C. La viscosità intrinseca é pari a 37,0 cc/g.

Il film che viene ottenuto per casting secondo il procedimento descritto nell'esempio 1 presenta le stesse proprietà che sono state sopra indicate: si stacca facilmente dal supporto e può essere ad esempio tirato o piegato senza che si verifichino rotture.

Il polimero viene sottoposto a fluorurazione in un reattore fotochimico di vetro da 300 ml munito di agitatore meccanico e lampada UV a immersione a vapori di mercurio (Hanau TQ 150), caricando 420 g di soluzione al 6% in peso in solvente perfluorurato Galden® D100 (perfluoropolietere avente p. eb. 100°C). Si alimenta azoto nella soluzione per 1 h per eliminare l'ossigeno presente, quindi si alimenta una miscela 1:1 in volume di azoto/fluoro in presenza delle radiazioni UV, per 40 h a 35°C. Dopo reazione si elimina sotto vuoto il fluoro residuo e il solvente.

Lo spettro IR determinato come sopra descritto, anche espandendo la scala dell'assorbanza fino a ben evidenziare le oscillazioni della linea di base dovute al rumore di fondo,

non evidenzia picchi distinguibili dalla linea di base in corrispondenza degli intervalli di lunghezza d'onda 3600-3500 e 1820-1770  $\text{cm}^{-1}$  relativi al gruppo -COOH e 1900-1830  $\text{cm}^{-1}$  relativo al gruppo -COF.

### ESEMPIO 3

Preparazione omopolimero TTD avente viscosità intrinseca 47 cc/g

Si procede come nell'esempio 1 ma caricando 60,5 g di TTD e 0,01 g di iniziatore. Si ottengono 14 g di polimero (conversione 23%) avente  $T_g$  di 191,1°C. La viscosità intrinseca è pari a 47,0 cc/g.

Il film che viene ottenuto per casting secondo il procedimento descritto nell'esempio 1 presenta le stesse proprietà che sono state sopra indicate: si stacca facilmente dal supporto e può essere ad esempio tirato o piegato senza che si verifichino rotture.

### ESEMPIO 4

Preparazione omopolimero TTD avente viscosità intrinseca 47,2 cc/g

Si procede come nell'esempio 1 ma caricando 73,56 g di TTD e 0,1 g di iniziatore ed effettuando la polimerizzazione a 40°C. Si ottengono 57,9 g di polimero (conversione 78,7%) avente  $T_g$  di 191,0°C. La viscosità intrinseca misurata a 30°C è pari a 47,2 cc/g.

Il film che viene ottenuto per casting secondo il proce-

dimento descritto nell'esempio 1 presenta le stesse proprietà che sono state sopra indicate: si stacca facilmente dal supporto e può essere ad esempio tirato o piegato senza che si verifichino rotture.

#### **ESEMPIO 5 Confronto**

Preparazione omopolimero TTD in reattore in Hastelloy

Si procede come nell'esempio 1 ma utilizzando un reattore in Hastelloy della stessa capacità di quello dell'esempio 1.

Trascorso il tempo di reazione, si degasa e si aggiunge l'agente coagulante ma non si osserva la precipitazione dell'omopolimero. La fase liquida viene tirata a secco, ma non si ottiene alcun residuo polimerico, confermando che l'omopolimero non si è formato.

#### **ESEMPIO 6 Confronto**

Preparazione omopolimero TTD in reattore in Hastelloy impiegando una quantità maggiore di iniziatore

Si procede come nell'esempio 5 ma utilizzando una quantità di iniziatore di 14 g.

Trascorso il tempo di reazione, si degasa e quindi il reattore viene scaricato. Il contenuto appare colorato in verde, indicando che durante la polimerizzazione sono avvenuti fenomeni di corrosione all'interno del reattore, come viene confermato dalla successiva analisi della miscela contenuta nella miscela reagita. Si aggiunge alla miscela l'agente coa-



gulante ma non si osserva la precipitazione dell'omopolimero. La fase liquida viene tirata a secco, ma non si ottiene alcun residuo polimerico, confermando che l'omopolimero non si è formato.

#### ESEMPIO 7 Confronto

Preparazione dell'omopolimero di TTD secondo USP 5.495.028 (esempio 14)

In un reattore in vetro da 18 ml equipaggiato con agitazione magnetica si introducono 0,075 ml di una soluzione al 7% di perfluorpropionil perossido in  $\text{CCl}_4/\text{CFCl}_3$  e 5 mmoli di TTD. Il reattore è portato a  $-196^\circ\text{C}$  e viene fatto il vuoto. Dopo averlo riportato a temperatura ambiente viene mantenuto a  $25^\circ\text{C}$  per 48 ore sotto agitazione. Al termine il reattore viene degasato eliminando solvente e monomero residuo. Il polimero viene posto in stufa a  $200^\circ\text{C}$  sotto vuoto per 5 ore. Si ottengono 0,3 g di polimero in polvere (conversione 30%). La  $T_g$  del polimero è  $162^\circ\text{C}$ .

Il polimero viene sottoposto a fluorurazione come descritto nell'esempio 2 e successivamente si effettua lo spettro IR secondo la metodologia sopra descritta.

Lo spettro mostra picchi che si distinguono dalla linea di base, anche senza espansione della scala di assorbanza, in corrispondenza degli intervalli di lunghezza d'onda 3600-3500 e 1820-1770  $\text{cm}^{-1}$  relativi al gruppo  $-\text{COOH}$  e 1900-1830  $\text{cm}^{-1}$  relativo al gruppo  $-\text{COF}$ .

**ESEMPIO 8 Confronto**

Viene ripetuto l'esempio 7 confronto in un reattore in vetro da 0,5 litri, scalando proporzionalmente le quantità delle sostanze caricate. Si ottengono 8,4 g di omopolimero (conversione 30%) avente Tg di 162°C e viscosità intrinseca di 8 cc/g.

Il film che viene ottenuto per casting secondo il procedimento descritto nell'esempio 1 non ha consistenza meccanica e si frantuma staccandolo dal supporto.

**ESEMPIO 9**

Preparazione omopolimero TTD avente viscosità intrinseca 43,2 cc/g per polimerizzazione in emulsione

In un'autoclave da 0,5 litri in vetro, munita di ancorata magnetica, dopo aver creato il vuoto mediante pompa ad olio, vengono introdotti in successione 150 ml di acqua demineralizzata, 5 ml di perfluorooctanoato di ammonio.

L'autoclave viene scaldata a 50°C e a questa temperatura si aggiungono 69,3 g di TTD. Successivamente si introducono 0,1 g di potassio persolfato. La reazione viene terminata dopo 96 ore. Il lattice viene degassato. Si coagula aggiungendo HNO<sub>3</sub> al 65% p/p, si separa il polimero dalla fase acquosa, si lava per due volte con acqua demineralizzata e si essicca in stufa a 85°C per 100 h. Sono stati ottenuti 36 g di ompolimero (conversione 52%).

La Tg del polimero é di 191,1°C. La viscosità intrinseca

é pari a 43,2 cc/g.

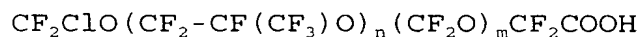
Il polimero é stato sciolto nel solvente perfluoropolietere Galden® LS 165 a concentrazione 5% in peso. Utilizzando una piastra stendi-film viene ottenuto per casting un film avente spessore di 5 micron. Il film si stacca facilmente dal supporto e può essere ad esempio tirato o piegato senza che si verificino rotture.

#### ESEMPIO 10

##### Preparazione del copolimero TFE/TTD 3/97 in moli

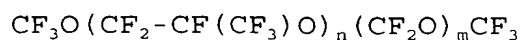
In un'autoclave da 1 litro in vetro, munita di agitazione magnetica, dopo aver creato il vuoto mediante pompa ad olio, vengono introdotti in successione 350 ml di acqua demineralizzata, 15 ml di microemulsione, ottenuta mescolando:

- 1,486 ml di un perfluoropoliossialchilene a terminale acido di formula:



dove  $n/m = 10$ , avente peso molecolare medio di 600 g/mol;

- 1,486 ml di una soluzione acquosa di  $\text{NH}_3$  al 30% in volume;
- 2,973 ml di acqua demineralizzata;
- 9,054 ml di Galden® D02 di formula:



dove  $n/m = 20$ , avente peso molecolare medio di 450 g/mol.

Si aggiungono 174 g di TTD. Si introducono nel reattore 0,03 MPa di TFE gas pari a 0,72 g. Successivamente si introducono 0,1 g di ammonio persolfato. Si porta l'autoclave a 50°C. La reazione viene terminata dopo 12 ore. Il lattice viene degassato. Si coagula aggiungendo solfato di alluminio, si separa il polimero dalla fase acquosa, si lava per due volte con acqua demineralizzata e si essicca in stufa a 120°C per 16 h.

La Tg del polimero é di circa 184,5°C. La viscosità intrinseca misurata a 30°C in perfluoroeptano (Galden® D80) é pari a 22 cc/g. All'analisi IR il polimero risulta contenere una quantità residua di gruppi ionici instabili COOH di 6 mmoli/Kg.

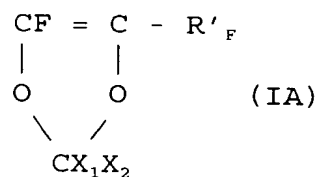
Il polimero viene fluorurato in presenza di luce UV e solvente come descritto nell'esempio 1.

Il polimero é stato sciolto nel solvente perfluoropolietere Galden® LS 165 a concentrazione 5% in peso. Utilizzando una piastra stendi-film viene ottenuto per casting un film avente spessore di 5 micron. Il film si stacca facilmente dal supporto e può essere ad esempio tirato o piegato senza che si verificino rotture.



## RIVENDICAZIONI

1. Omopolimeri e copolimeri perfluorurati amorfi di perfluorodiossoli di formula (IA):



in cui  $\text{R}'_{\text{F}}$  è uguale a  $\text{R}_{\text{F}}$  oppure  $\text{OR}_{\text{F}}$  in cui  $\text{R}_{\text{F}}$  è un radicale perfluoroalchilico con 1-5 atomi di carbonio, lineare o ramificato, preferibilmente  $\text{R}'_{\text{F}} = \text{OCF}_3$ ;  $\text{X}_1$  e  $\text{X}_2$ , uguali o diversi tra di loro, sono F,  $\text{CF}_3$ ;

aventi un contenuto di diossolo  $\geq 95\%$  in moli, aventi la seguente combinazione di proprietà:

- $\text{Tg}$ , misurata secondo la norma ASTM 3418 (DSC), da  $180^\circ\text{C}$  a  $195^\circ\text{C}$ , preferibilmente da  $190^\circ\text{C}$  a  $192^\circ\text{C}$ ;
  - viscosità intrinseca, misurata alla temperatura di  $30^\circ\text{C}$  in perfluoroeptano (Galden® D80) secondo la norma ASTM D2857-87, da 13 cc/g a 100 cc/g.
2. Polimeri perfluorurati amorfi secondo la rivendicazione 1, in cui in formula (IA)  $\text{R}'_{\text{F}} = \text{OCF}_3$ ;  $\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{F}$  (TTD).
3. Polimeri secondo le rivendicazioni 1-2, scelti tra gli omopolimeri del perfluorodiossolo di formula (IA) in cui  $\text{R}'_{\text{F}} = \text{OCF}_3$ ;  $\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{F}$ .
4. Polimeri perfluorurati amorfi secondo le rivendicazioni 1-2, in cui i comonomeri sono scelti tra uno o più dei



seguenti:

- perfluoroolefine  $C_2-C_8$ , scelte tra tetrafluoroetilene (TFE), esafluoropropene (HFP);
- perfluoroalchilvinileteri (PAVE)  $CF_2=CFOR_f$ , dove  $R_f$  è un perfluoroalchile  $C_1-C_6$ , preferibilmente  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ ,  $C_3F_7$ ;
- perfluoro-ossialchilvinileteri  $CF_2=CFOX$ , dove X è alchile  $C_1-C_{12}$ , oppure ossialchile  $C_1-C_{12}$ , oppure (per)fluoro-ossialchile  $C_1-C_{12}$  avente uno o più gruppi eterici, preferibilmente perfluoro-2-propossi-propile;
- perfluorodiossoli, in cui nella formula (IA) al posto di  $R'_F$  vi è un atomo di F;  $X_1$  e  $X_2$ , uguali o diversi fra loro, sono scelti fra F o  $R_f$ , preferibilmente  $X_1 = X_2 = CF_3$ .
- perfluorovinileteri (MOVE) di formula generale  $CFX_{AI}=CX_{AI}OCF_2OR_{AI}$  (A-I) dove:
  - $R_{AI}$  è un gruppo perfluoroalchilico  $C_2-C_6$  lineare, ramificato o  $C_5-C_6$  ciclico, oppure un gruppo perfluoroossialchilico  $C_2-C_6$  lineare o ramificato, contenente da uno a tre atomi di ossigeno;
  - $R_{AI}$  può opzionalmente contenere da 1 a 2 atomi, uguali o diversi, scelti tra i seguenti: Cl, Br, I;

$$- \quad X_{AT} = F;$$

preferiti sono i composti (MOVE I)  $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$

e (MOVE II)  $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$ .

5. Processo di polimerizzazione per l'ottenimento dei polimeri perfluorurati amorfi secondo le rivendicazioni 1-4, effettuato in emulsione, sospensione o microemulsione, in cui la temperatura di reazione é inferiore a 60°C, preferibilmente da 30°C a 50°C, e nel reattore utilizzato la miscela in reazione non é in contatto con superfici metalliche.
6. Processo secondo la rivendicazione 5 effettuato in microemulsione.
7. Processo secondo le rivendicazioni 5-6, in cui si utilizza un reattore di polimerizzazione internamente rivestito in vetro oppure con materiali inerti, scelti tra smalti oppure polimeri fluorurati, preferibilmente PTFE, MFA, PFA, FEP, PCTFE.
8. Processo secondo le rivendicazioni 5-7, in cui il reattore é in vetro.
9. Polimeri perfluorurati amorfi delle rivendicazioni 1-4, in cui i terminali ionici sono completamente assenti quando determinati con il metodo analitico qui sotto descritto, detti polimeri ottenibili trattando con fluoro elementare, eventualmente in miscela con gas inerti, in un solvente inerte alla fluorurazione, in presenza di

radiazioni ultraviolette aventi lunghezza d'onda da 200 a 500 nm, operando a temperature inferiori a 100°C per tempi di reazione da 10 h a 60 h;

il metodo utilizzato per determinare la sostanziale assenza di terminali ionici instabili essendo effettuato per spettroscopia IR in trasformata di Fourier su apparecchiatura Nicolet® Nexus FT-IR (256 scansioni, risoluzione  $2\text{ cm}^{-1}$ ), utilizzando una compressa di polvere sinterizzata di polimero avente diametro di 5 mm e spessore da 50 a 300 micron (1,75-10,5 mg di polimero), effettuando inizialmente una scansione tra  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ , poi mantenendo la compressa per 12 ore in ambiente saturo di vapori di ammoniaca, e registrando lo spettro IR nelle medesime condizioni di quello iniziale; elaborando i due spettri sottraendo ai segnali dello spettro relativo al campione non trattato (spettro iniziale) quelli corrispondenti dello spettro del campione dopo esposizione ai vapori di ammoniaca, ricavando lo spettro "differenza", che viene normalizzato mediante la seguente equazione:

"Spettro differenza"

-----  

$$[\text{peso compressa (g)} / \text{area compressa (cm}^2\text{)}]$$

misurando le densità ottiche relative ai gruppi terminali COOH e COF che hanno reagito con i vapori di ammoniaca, che con questo reagente danno luogo a picchi ri-



levabili; convertendo le densità ottiche in mmoli/Kg di polimero utilizzando i coefficienti di estinzione riportati in Tabella 1, pagina 73 dell'articolo di M. Pianca et Al. "End groups in fluoropolymers", J. Fluorine Chem. 95 (1999), 71-84 (qui integralmente incorporato per riferimento); nello spettro dei polimeri ottenuti per fluorurazione degli omopolimeri o copolimeri dei diossoli di formula (IA) preparati con il processo secondo la presente invenzione, in corrispondenza dei campi di lunghezze d'onda 3600-3500 e 1820-1770  $\text{cm}^{-1}$  (picchi dei gruppi COOH) e 1900-1830  $\text{cm}^{-1}$  (gruppi COF), non vi sono picchi distinguibili dalle irregolarità della linea di base dello spettro IR.

10. Polimeri perfluorurati amorfi secondo la rivendicazione 9, in cui i terminali ionici instabili sono COF, COOH, loro esteri, sali o derivati ammidici.
11. Polimeri perfluorurati amorfi secondo le rivendicazioni 9-10, in cui la radiazione utilizzata nel processo di fluorurazione ha lunghezza d'onda variabile tra 200 e 500 nm e la temperatura di reazione varia da 0°C a +100°C, preferibilmente da +20°C a +50°C.
12. Polimeri perfluorurati amorfi secondo le rivendicazioni 9-11, in cui nel processo di fluorurazione la concentrazione del polimero nel solvente è da 1 a 10% in peso.
13. Polimeri perfluorurati amorfi secondo le rivendicazioni

- 9-12, in cui si utilizza un solvente perfluorurato scelto tra perfluoroalcani, perfluoropolietteri, preferibilmente aventi punto di ebollizione inferiore a 200°C, perfluoroammine terziarie.
14. Uso dei polimeri perfluorurati amorfi secondo le rivendicazioni 1-4 per preparare coatings.
15. Uso dei polimeri perfluorurati amorfi secondo le rivendicazioni 9-13 per applicazioni ottiche nel campo IR da 600 a 1800 nm, preferibilmente 1300 nm - 1550 nm.
16. Uso secondo la rivendicazione 15, in cui la viscosità intrinseca dei polimeri amorfi utilizzati, misurata alla temperatura di 30°C in perfluoroeptano (Galden® D80) secondo la norma ASTM D2857-87, é compresa da 15 cc/g a 70 cc/g, preferibilmente da 17 cc/g a 50 cc/g.
17. Uso secondo le rivendicazioni 15-16, in cui si utilizzano polimeri perfluorurati amorfi del perfluorodiossido di formula (IA) in cui  $R'_F = OCF_3$ ;  $X_1 = X_2 = F$ .
18. Uso dei polimeri perfluorurati amorfi secondo le rivendicazioni 1-4 per preparare film e membrane per la separazione di gas.
19. Uso secondo la rivendicazione 18, in cui la viscosità intrinseca dei polimeri amorfi utilizzati, misurata alla temperatura di 30°C in perfluoroeptano (Galden® D80) secondo la norma ASTM D2857-87, é da 20 cc/g a 100 cc/g, più preferibilmente da 40 cc/g a 80 cc/g.

20. Uso secondo le rivendicazioni 18-19, in cui si utilizzano polimeri perfluorurati amorfi del perfluorodiossido di formula (IA) in cui  $R'_F = OCF_3$ ;  $X_1 = X_2 = F$ .

Milano, 15 APR. 2003

p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

